

Лабораторна робота №6
МЕТОД ДИФЕРЕНЦІЙНОЇ СПЕКТРОФОТОМЕТРІЇ

Цей метод застосовується для визначення великих концентрацій забарвленої речовини, коли значення оптичної густини виходять за межі шкали приладу або коли через процеси асоціації, полімеризації та ін. які відбуваються при високих концентраціях порушується прямолінійна залежність оптичної густини від концентрації. Теоретично показано, що метод диференційної спектрофотометрії дає можливість збільшити точність визначення великих кількостей речовини.

Сутність методу полягає в тому, що оптичну густину досліджуваного розчину вимірюють не відносно нульового розчину, а відносно забарвленого розчину елемента, який визначається, з концентрацією C_0 , близькій до концентрації досліджуваного розчину ($C_0 < C_X$).

Концентрацію досліджуваного розчину визначають або за допомогою калібрувальної кривої або розрахунковим методом.

Для побудови калібрувальної кривої готують серію стандартних розчинів в інтервалі можливих концентрацій досліджуваного розчину і вимірюють їх оптичні густини по відношенню до розчину порівняння з концентрацією C_0 . по отриманим даним будують криву в координатах оптична густина – концентрація речовини, приймаючи за початок відліку концентрацію розчину порівняння C_0 . Концентрацію досліджуваного розчину C_X знаходять за цією калібрувальною кривою і оптичної густини досліджуваного розчину.

Для розрахункового методу вимірюють оптичні густини досліджуваного (C_X) і стандартного ($C_{ст}$) розчинів відносно розчину порівняння (C_0). Ці оптичні густини можна зобразити так:

$$D'_x = D_x - D_0 = \epsilon l (C_X - C_0)$$

$$D'_{ст.} = D_{ст.} - D_0 = \epsilon l (C_{ст.} - C_0)$$

Так як для обох розчинів ϵ і l однакові,

$$\frac{D'_x}{D'_{ст.}} = \frac{(C_X - C_0)}{(C_{ст.} - C_0)}, \text{ откуда}$$

$$D'_{ст.} C_X = D'_x C_{ст.} - D'_x C_0 + D'_{ст.} C_0 \text{ і}$$

$$C_X = C_0 + \frac{D'_x}{D'_{ст.}} (C_{ст.} - C_0)$$

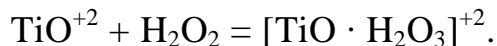
Величина $\frac{D'_x}{D'_{ст.}}$ = F для даної серії вимірювань є

постійною величиною.

Тоді $C_X = C_0 + F D'_x$

В водних розчинах Титан існує у вигляді іонів титанілу TiO^{2+} , гідролізованих іонів, наприклад, $[\text{Ti}(\text{OH})_2]^{+2}$ або аніонних комплексів типу TiCl_6^{-2} . Іон Ti^{+4} в водних розчинах невідомий.

З гідрогенпероксидом Титан утворює сполуку. В кислому розчині утворюється забарвлений в жовтий колір продукт приєднання гідроген пероксиду:



Ця сполука володіє невисокою стійкістю ($\text{H}_{\text{нест}} \approx 10^{-4}$). Зі збільшенням $\text{pH} > 3$ утворюється більш стійкий комплекс $[\text{TiO} \cdot \text{OON}^+]$, де координуючою групою є OON^- - продукт першої ступені дисоціації гідроген пероксиду: $\text{H}_2\text{O}_2 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HO}_2^-$ ($K_a = 1,6 \cdot 10^{-12}$).

В сильнолужному середовищі утворюється ще більш стійкий комплекс з координованими іонами O_2^{2-} , які утворюються при дисоціації гідроген пероксиду за другою ступінню. Проте в лужному середовищі на ряду з координацією другої молекули гідроген пероксиду протікають також реакції каталітичного розкладання пероксиду, що призводить до зменшення її концентрації і утворенню титан гідроксиду. Тому на практиці в лужному розчині пероксидні комплекси Титану швидко розкладаються.

Для фотоколориметричного визначення представляє інтерес забарвлена пероксидна сполука Титану, яка утворюється в кислому середовищі. Через його не високу стійкість для повного зв'язування Титану необхідно добавляти деякий надлишок гідроген пероксиду.

Оптимальними умовами існування комплексу є розчин 1,5 – 5,0 н. за сульфатною кислотою. Максимальне поглинання світла сполукою спостерігається при 410 нм. Забарвлення стійке необмежено довго. Однак чутливість цього методу невисока. Молярний коефіцієнт поглинання при 410 нм дорівнює 930.

Визначенню Титану заважають іони, які утворюють з ним комплексні сполуки, більш стійкі, ніж гідроген пероксид. Такими іонами є фторид- і оксалат- (в помірно кислому середовищі), великі кількості фосфат-, сульфат- і цитрат- іонів. В меншій ступені заважають тарtrat- іони. Оскільки комплекс, який утворився мало стійкий, на результати визначення Титану помітний вплив чинить іонна сила розчину. Тому при визначенні Титану калібрувальну криву слід будувати, використовуючи розчини, близькі по іонному складу до досліджуваних.

Визначенню Титану заважають Ванадій і Молібден, які утворюють з гідроген пероксидом забарвлені комплекси. Ферум (III), Кобальт, Нікель, Хром (III) заважають кольором своїх іонів. Всі ці іони повинні бути відсутні в розчині або масковані.

Виконання роботи

В суху колбу отримують стандартний розчин Титану концентрації 0,2 мг/мл.

Вибір світлофільтру

В мірну колбу ємністю 50 мл з мікробюретки поміщають 1,5 мл стандартного розчину Титану, приливають 10 мл 2 н розчину H_2SO_4 і 1 мл 3%-ного розчину гідроген пероксиду. Об'єм доводять до мітки дистильованою водою і перемішують. Частина розчину наливають в кювету довжиною 2 см і вимірюють оптичну густину на фотоелектроколориметрі ФЕК-60 на всіх десяти світлофільтрах. В якості розчину порівняння використовують дистильовану воду. За таблицею для кожного світлофільтра знаходять довжину хвилі максимального пропускання.

По отриманим даним будують наближену криву світлопоглинання, відкладаючи по осі ординат оптичну густину, а по осі абсцис довжину хвилі, нм максимального пропускання світлофільтра. Оцінюють ділянку максимального поглинання світла пероксидною сполукою титанілу і обирають світлофільтр, який відповідає цій області, з яким проводять всі наступні вимірювання.

Результати записують у вигляді таблиці:

Номер світлофільтра	1	2	3	4	5	6	7	8	9
$\Lambda_{\text{макс.}}$, нм									
D									

Вибір кювети

Отримують забарвлену пероксидну сполуку титанілу так, як це було зроблено при виборі світлофільтру.

Розчин почергово поміщають в кювети різної довжини і вимірюють оптичну густина при вибраному світлофільтрі. Результати вносять до таблиць:

Довжина кювети, см	1	2	3	4
D				

Для роботи обирають кювету, в якій оптична густина розчину складає 0,3 – 0,5.

Побудова калібрувальної кривої

в 8 мірних колб ємністю 50 мл з мікробюретки наливають 0,5; 1,0; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0; 3,5; 4,0 мл стандартного розчину Титану, вводять по 10 мл 2 н H_2SO_4 і по 1 мл 3%-ного розчину H_2O_2 . Об'єми доводять до мітки дистильованою водою і перемішують.

Вимірюють оптичну густина кожного розчину в кюветі обраної довжини з обраним світлофільтром.

Результати вносять у таблицю:

Об'єм станд. Розчину, мл								
Концентрація Титану, мг/50 мл								
D								

Калібрувальну криву будують по отриманим даним, відкладаючи по осі ординат оптичну густина, а по осі абсцис концентрацію Титану мг/50 мл. Якщо калібрувальна крива використовується для визначення Титану в силікатних матеріалах, де необхідно знати вміст TiO_2 , то по осі абсцис

зручніше відкладати концентрацію TiO_2 , яка легко розраховується шляхом введення відповідного множника.

Визначення Титану в досліджуваному розчині

В мірну колбу ємністю 100 мл отримують досліджуваний розчин Титану, приливають до нього 5 мл 2 н H_2SO_4 для запобігання гідролізу, доводять до мітки дистильованою водою і перемішують.

В дві мірні колби ємністю 50 мл поміщають по 10 мл отриманого розчину, приливають по 10 мл 2 н H_2SO_4 і по 1 мл 3%-ного розчину H_2O_2 , об'єми доводять до мітки дистильованою водою і перемішують.

Вимірюють оптичну густину розчинів в обраних умовах. Концентрацію Титану в досліджуваному розчині визначають за допомогою калібрувальної кривої, методом добавок або методом одного еталону (за вказівкою викладача). Розраховують вміст Титану в досліджуваному розчині (мг). При роботі методом одного еталону концентрація еталонного розчину повинна складати 0,3-0,6 мг Титану в 50 мл.

При роботі по методу добавок в якості добавок вводять 0,10; 0,15 і 0,20 мг Титану.